Untersuchungen
über einige
Triphenylmethanderivate:

I. Beiträge zur Kenntniss der Hydrazine der Triphenylmethanreihe.

II. Oxytriphenylmethanderivate.

III. Diamidotriphenylmethanderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

Julian Margulies

aus Zamość (Rus.-Polen.)

Uster-Zürich.
Druck von A. Diggelmann.
1893.

Untersuchungen
über einige
Triphenylmethanderivate:

I. Beiträge zur Kenntniss der Hydrazine der Triphenylmethanreihe.

II. Oxytriphenylmethanderivate.

III. Diamidotriphenylmethanderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

Julian Margulies

aus Zamość (Rus.-Polen.)

Uster-Zürich.
Druck von A. Diggelmann.
1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0117

Meinen lieben Eltern

als Zeichen der kindlichen Liebe
und Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Oktober des Jahres 1891 im Laboratorium der Chemieschule in Mülhausen i./E. begonnen und fand daselbst im Mai 1892 ihren Abschluss.

Ich fühle mich verpflichtet, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Emilio Nœlting,

auf dessen Anregung ich diese Arbeit in Angriff nahm, für das stete Interesse und für die Unterstützung, die er mir während dieser Arbeit und während der Dauer meiner Studien zu Theil werden liess, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

I. Beiträge zur Kenntniss der Hydrazine der Triphenylmethanreihe.

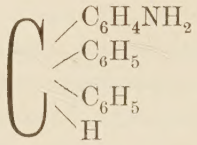
Die Hydrazine der Triphenylmethanderivate sind bis jetzt kaum studirt worden und mit Ausnahme einer kurzen Notiz von *Ziegler*[1]) haben wir keine weitern Literaturangaben über den Gegenstand gefunden. Der genannte Verfasser zeigte, dass die Amidoderivate des Triphenylmethans nach bekannten Methoden in Hydrazinverbindungen überführbar sind. So stellte er das dem Rosanilin (Triamidotriphenylcarbinol) entsprechende Roshydrazin dar und erwähnt auch schon, dass dasselbe den gewöhnlichen Hydrazinen analog mit Aldehyden und Ketonen Condensationsprodukte einzugehen im Stande sei. Es reduzirt *Fehling*'sche Lösung in der Kälte.

Das Roshydrazinsalz ist etwas blauer als das Fuchsin. Es ist ein kräftiger Farbstoff, der tannirte Baumwolle braunroth anfärbt. Das Condensationsprodukt mit Ameisensäure bildet einen rothen, mit Aceton, Aldehyd, Brenztraubensäure, Benzophenon roth bis rothviolette, mit Benzaldehyd und Acetessigäther schön blaue Farbstoffe. Aus diesen Angaben erhellt schon, dass die Hydrazinfunktion in der Triphenylmethanreihe sich analog derjenigen der Benzolreihe verhält; immerhin glaubten wir aber, dass nach dieser, nur als vorläufige Mittheilung und ohne weitere Beleganalysen veröffentlichten Arbeit noch weitere Thatsachen nöthig seien, um diese Analogie ohne Zweifel festzustellen. Dann interessirte es uns auch zu wissen, welchen Einfluss die Substitution einer Amidogruppe durch einen Hydrazinrest auf den Farbcharakter der Verbindung haben würde.

[1]) D. Chem. G., XX, 1557.

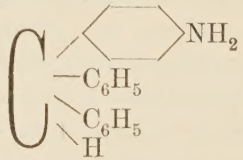
Die Triphenylmethanverbindungen sind in den letzten Jahren von *E. Nœlting*[1]) und seinen Schülern sehr ausführlich studirt worden und diese Untersuchungen haben dazu geführt die Nuance eines Farbstoffes der Triphenylmethanreihe, der aus einem bekannten Derivat durch Einführen einer Atomgruppe in denselben entsteht, mit grosser Sicherheit voraussagen zu können. Die Hydrazingruppe war noch nicht in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen worden.

Bei der grossen Anzahl der möglichen Amidoverbindungen des Triphenylmethans musste für eine solche Arbeit die Wahl der zu untersuchenden Verbindung mit einiger Vorsicht stattfinden, sollten die Resultate verwendbar sein. Von Einfacherem zu Complizirterem aufschreitend hätten wir zunächst das Monamidotriphenylmethan

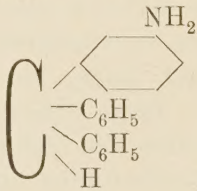


in den Kreis unserer Untersuchung ziehen müssen.

Bekannt waren das p-Monamidotriphenylmethan:



dargestellt von *v. Baeyer* und *Loehr*[2]) und das diesem entsprechende Metaderivat



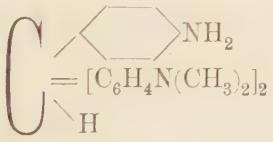
[1]) *E. Nœlting.* D. chem. G., XXII, p. 2573; XXIV, p. 553, 3126, 3139, 3139.

[2]) *Baeyer et Löhr.* D. chem. G., XXIII, p. 1623.

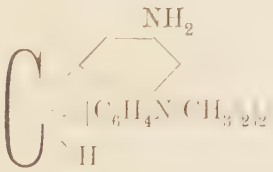
von *Tschacher*[1]). Aber einerseits war die Darstellung derselben eine sehr umständliche und wenig ergiebige, anderseits wussten wir, dass nach den Untersuchungen, die von *E. Nœlting* und seinen Schülern vorgenommen worden waren, die Oxydationsprodukte dieser Derivate sehr farbschwache, eher chromogene als wirkliche Farbstoffe sind.[2]) Dies war der Grund, wesshalb wir uns nach anderen Basen umsahen, die ebenfalls nur eine freie Amidogruppe besitzen, durch die Gegenwart von substituirten Amidogruppen aber einen ausgeprägten Farbstoffcharakter haben.

Wir untersuchten demgemäss die beiden folgenden Derivate:

Das Tetramethylparaleukanilin von *O. Fischer*[3])



und das Metamidotetramethyldiamidotriphenylmethan von *Emil* und *Otto Fischer*[4])



Wenn auch die erwähnten Untersuchungen, da nur eine ungenügende Anzahl von Basen zum Studium gelangte, nicht die Aufstellung einer allgemeinen Regel erlauben, so haben sie doch in vielen Beziehungen zu ganz interessanten Resultaten geführt.

---

[1]) *Tschacher.* D. chem. G., XXI, p. 190.

[2]) *E. Nœlting.* Recherches sur les colorants dérivés du Triphenylméthane; conférence faite à la société chimique de Paris le 28 décembre 1891, p. 41.

[3]) *Otto Fischer.* D. chem. G., XIV, p. 2526.

[4]) *Otto* et *Emil Fischer.* D. chem. G., XII, p. 802.

Die beiden Amidoprodukte, die als Ausgangsmaterial dienten, sind nach den Angaben von *E.* und *O. Fischer* (loc. cit.) durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen leicht darstellbar.

Die Paranitromalachitgrünleukobase ist ausser durch Condensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin, noch durch direkte Nitrirung der Leukobase selbst nach Angaben des D. R. P. 17082 darstellbar.

Wir haben diese letztere Darstellungsmethode, da sie unseres Wissens wenigstens bis jetzt noch nicht wissenschaftlich untersucht wurde, wiederholt und sind zu folgendem Ergebniss gelangt:

Nitrirung von Malachitgrünleukobase.

Nach Angaben des längst erloschenen D. R. P. No. 17082[1]) bildet sich beim Nitriren von Malachitgrünleukobase nur p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan; es war aber interessant zu sehen, ob keine isomeren Nitroverbindungen nebenbei entstehen. Ich arbeitete genau nach der Patentschrift.

Es wurden 10 gr. Malachitgrünleukobase in 80 Th. Schwefelsäure von 63° Bé bei 90° gelöst und mit einer Mischung von 3 Th. Salpetersäure von 65% und 10 Th. concentrirter Schwefelsäure nitrirt. Da keine weitern Angaben über Temperatur vorhanden sind, wurde die Nitrirung bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Das erste Mal wurde bei 0° gearbeitet, das zweite Mal liess ich die Temperatur bis 15° steigen. In beiden Fällen stellte sich heraus, dass beim Umkrystallisiren aus Alkohol sich zuerst ausschliesslich p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan vom Sp. 176° ausscheidet. Das Carbinol der daraus entstehenden Amidoverbindung färbt tannirte Baumwolle violett. Die Mutterlaugen eingedampft gaben noch ziemlich viel p-Nitroverbindung; die letzten Mutter-

[1]) *Friedländer.* Die Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige 1877—1887, p. 64.

laugen färbten nach vorheriger Reduktion und nachfolgender Oxydation tannirte Baumwolle und Seide grün mit stark blauem Stich an, was vermuthlich von einer Beimischung eines isomeren Körpers, wahrscheinlich Metanitrotetramethyldiamidotriphenylmethan herrührt. Von diesem letzteren waren aber so geringe Mengen gebildet, dass auf einen anderen Nachweis, als den durch Färbeversuch nicht zu denken war. Beim Nitriren entsteht also fast ausschliesslich die Paranitroverbindung.

1. Darstellung von Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethan aus Tetramethyl-p-leukanilin.

Zur Darstellung wendete ich die Methode von *Victor Meyer* an. 10 gr. Base werden in 30 ccm. rauchender Salzsäure, unter Erwärmung auf dem Wasserbade gelöst und sodann gut gekühlt, etwa auf —3°. Hierauf lässt man eine conc. Lösung von 2,1 gr. Natriumnitrit tropfenweise einfliessen. Die diazotirte Lösung wird sogleich in 25 ccm. gut gekühlter Zinnchlorürlösung tropfenweise eingetragen. (Dieselbe erhält man durch Auflösen einer solchen Menge von metallischem Zinn in conc. Salzsäure, dass hernach eine 2 Mol. $SnCl_2$ pro Liter haltende Lösung entsteht). Es scheidet sich sofort die Hydrazinbase wahrscheinlich in Form einer Doppelverbindung mit Zinntetrachlorid mit schön hellrosa Farbe ab. Diese Verbindung ist beständig an der Luft; sie lässt sich auf Thontellern trocknen, ist sehr leicht in kaltem Wasser, schwer in conc. Salzsäure löslich; reduzirt *Fehling*'sche Lösung schon in der Kälte. Durch Auflösen in warmer Salzsäure und Erkaltenlassen konnte ich dieses Doppelsalz nicht rein erhalten. Ich versuchte dann die reine Hydrazinbase darzustellen, indem ich das Rohprodukt in Wasser auflöste und mit einem solchen Ueberschuss von Natronlauge versetzte, um das Zinn in Lösung zu halten; es schied sich dann ein hellgelber Niederschlag ab, der

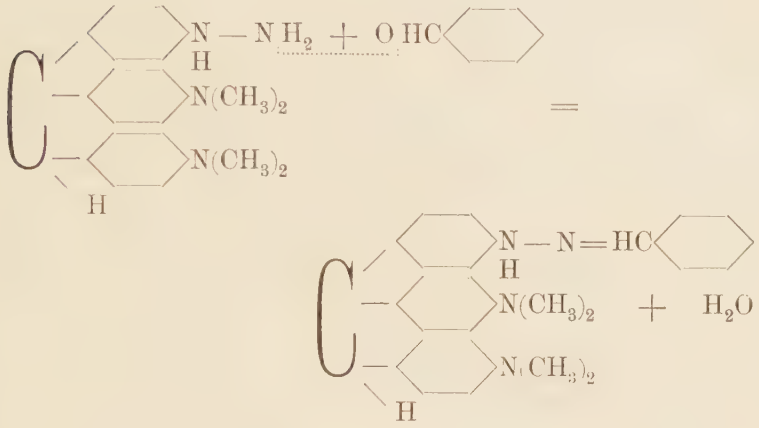
beim Trocknen auf Thontellern verharzte. Aus allen Solvienten schied sich die Base als Oel ab.

Ich versuchte nun das salzsaure Salz der Hydrazinbase darzustellen. Zu diesem Zwecke löste ich die Zinnchloriddoppelverbindung in Wasser und schichtete Aether oder Benzol darüber. Durch Zusatz von Natronlauge wurde die Hydrazinbase abgeschieden und löste sich in dem übergeschichteten Aether. Die abgehobene ätherische Lösung wurde scharf über Aetzkali getrocknet und dann in dieselbe ein Strom trockener Salzsäure eingeleitet. Das salzsaure Salz fiel als gelatinöser Niederschlag aus; während des Filtrirens zog es Wasser an und zerfloss sogleich. Dieses Verhalten des salzsauren Salzes beweist, dass beim Versetzen der diazotirten Lösung mit Zinnchlorür eine beständigere Verbindung der Hydrazinbase sich bildet, als das salzsaure Salz, welches vollständig zerfliesslich ist; sehr wahrscheinlich liegt eine Zinnchloriddoppelverbindung vor.

Durch Oxydation der Hydrazinbase mit alkoholischem Chloranil in der Wärme bildet sich ein Farbstoff, der tannirte Baumwolle und Seide grün anfärbt, oxydirt man mit Bleisuperoxyd in der Kälte, bildet sich ein blauer Farbstoff.

Da ich die freie Hydrazinbase nicht krystallinisch erhalten konnte, hielt ich es für nöthig, die Bildung derselben durch Condensation mit Aldehyden und Ketonen zu beweisen.

2. Condensation von Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethan mit Benzaldehyd.



Diese Condensation geht schon in der Kälte vor sich. Die aus 10 gr. Tetramethyl-p-leukanilin dargestellte Hydrazindoppelverbindung wird in Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt und Aether ausgeschüttelt; der Aether fast zur Trockne abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen. In der alkoholischen Lösung werden 3 gr. Benzaldehyd zugegeben und stark geschüttelt. Das Condensationsprodukt scheidet sich schon in der Kälte ab. Durch geringes Erwärmen auf dem Wasserbade während 10 Minuten, öfteres Schütteln und nachheriges Stehenlassen bilden sich Kryställchen von hellgelber Farbe, die theilweise verharzt sind. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol wird die Farbe heller und das Produkt ganz rein.

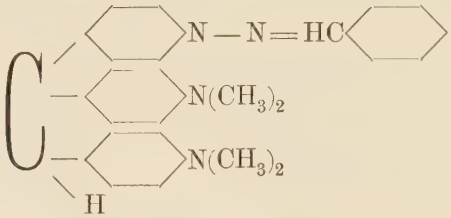
Analysenergebniss.

I. 0,1635 Substanz lieferten:
0,485 gr. CO_2 und 0,109 gr. H_2O.

II. 0,2295 Substanz ergaben:
25,2 cm^3 N bei 17° und 741 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{32}N_4$			Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{30} =	360	80,36 %	80,9	—	—
H_{32} =	32	7,14	7,4	—	—
N_4 =	56	12,5	—	12,41	—
	448	100,00			

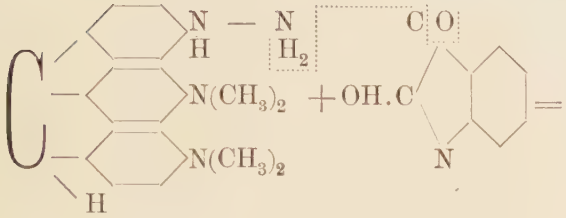
Der Analyse und Bildungsweise nach kommt dem Condensationsprodukte aus Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethan und Benzaldehyd folgende Formel zu:

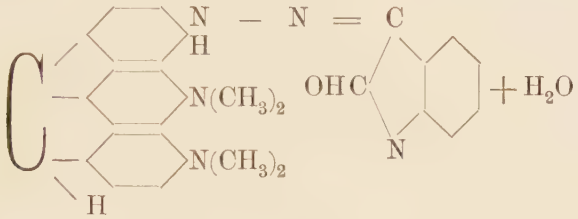


Dieses Condensationsprodukt bildet hellgelbe, bei 224° schmelzende, winzende Kryställchen. Dasselbe ist in heissem Alkohol und Aether sehr schwer löslich, leichter in heissem Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Beim Kochen mit Säuren zerlegt es sich, indem sich Aldehydgeruch entwickelt. Es reduzirt *Fehling*'sche Lösung in der Wärme.

Bei der Oxydation mit alkoholischem Chloranil in der Wärme oder Bleisuperoxyd in der Kälte gibt es ein Blau.

3. Condensation von Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethan mit Isatin. [1])

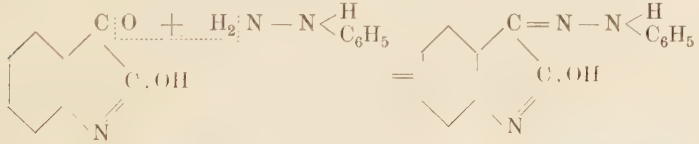




10 gr. Hydrazinbase, die durch Fällen der Hydrazindoppelverbindung mit Natronlauge erhalten wird, werden

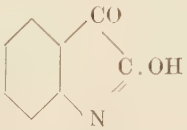
[1]) An dieser Stelle sei mir gestattet, einige Bemerkungen über die Condensation von HCl-Phenylhydrazin mit Isatin zu machen.

*E. Fischer**) beschreibt in seiner Abhandlung „Phenylhydrazin als Reagens auf Aldehyde und Ketone", dass Isatin sich sehr leicht mit 1 Mol. HCl-Phenylhydrazin zu der Verbindung



vom Sp. 212° condensirt.

Es war von Interesse zu sehen, ob dem Isatin die Lactimformel von *A. Bayer***)



oder die Lactamformel von *Kekulé****)

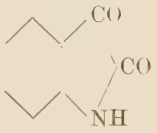
*) E. Fischer. D. chem. G., XII, p. 572.
**) A. Bayer. D. chem. G, XV, p. 2100.
***) Kekulé. D. chem. G., II, p. 749.

in Alkohol gelöst und zu dieser Lösung werden 4 gr. Isatin in Alkohol gelöst zugegeben. Die alkoholische Lösung beider Componenten wird auf dem Wasserbade während $1^1/_2$ Stunden erwärmt, dann erkalten lassen und mit sehr viel Wasser versetzt und geschüttelt, so scheidet sich alsdann das Condensationsprodukt in gelben Flocken ab. Oder zu der alkoholischen Lösung beider Componenten wird ein wenig Salzsäure zugegeben, damit das salzsaure Salz des Condensationsproduktes sich bilde und erwärmt: dann lässt man erkalten, versetzt mit so viel Wasser, dass Alles noch in Lösung bleibt und fällt mit Ammoniak. Das Produkt fällt in gelben Flocken aus. Das Rohprodukt in Vacuum getrocknet und aus heissem Benzol-Alkohol krystallisirt, bildet schöne Nädelchen.

Analysenergebniss.

0,1510 gr. Substanz lieferten 19 cm^3 N bei 17° und 746 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{31}N_5O$			Gefunden
C_{31}	= 372	76,07 %	—
H_{31}	= 31	6,34	—
N_5	= 70	14,34	14,32
O	= 16	3,25	—
	489	100,00	



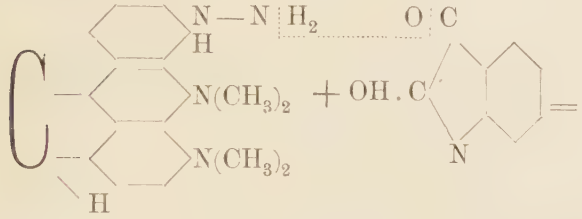
zukomme.

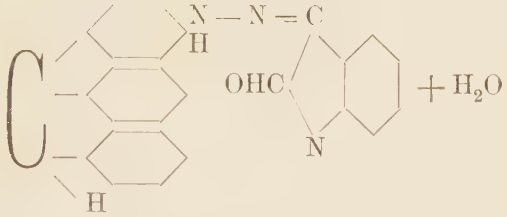
Wäre Isatin ein Lactam, so müsste es sich mit 2 Mol. Phenylhydrazin condensiren lassen, kam ihm hingegen die Lactimformel zu, so konnte es nur mit 1 Mol. Phenylhydrazin reagiren. Ich stellte nun einige Versuche an, Isatin mit 2 Mol. HCl-Phenylhydrazin zu condensiren.

1. Versuch. Ich löste Isatin in Alkohol und gab genau 2 Mol. HCl-Phenylhydrazin nebst etwas Natriumacetat zu und liess das Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler kochen. Es bildete sich zuert das Condensationsprodukt mit 1 Mol.

Die geringe Menge der Substanz erlaubte die Ausführung einer Verbrennung nicht.

Der Bildungsweise und Stickstoffbestimmung nach kommt dem Condensationsprodukte aus Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethan und Isatin die folgende Formel zu





Aus heissem Benzol krystallisirt, bildet diese Verbindung schöne gelbe Nädelchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 233°. Das Produkt ist schwer löslich in heissem Alkohol und Aether, leichter in heissem Benzol, fast unlöslich in Petroleumaether. Es reduzirt in der Wärme *Fehling*'sche Lösung. In conc. Schwefelsäure löst es sich

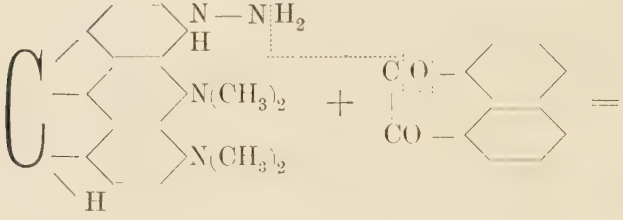
Phenylhydrazin und nach längerem Kochen löste es sich infolge seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol auf. Nach 24-stündigem Kochen wurde eine Probe aus Alkohol krystallisirt, ich erhielt ein Gemisch von roth und gelb gefärbten Krystallen. Ich trennte die rothen Krystalle von den gelben auf mechanischem Wege und fand, dass die rothen, genau wie das Isatin, bei 201° schmelzen; der Schmelzpunkt der gelben lag bei 211°. Nach längerem Kochen, sogar nach dreitägigem, erhielt ich immer nur das Condensationsprodukt vom Sp. 211°.

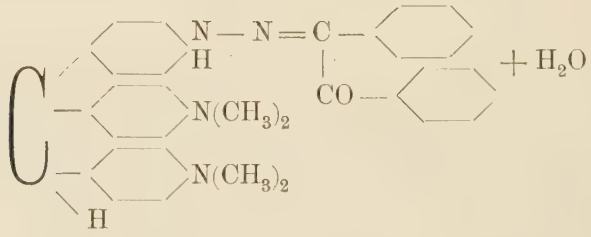
2. Versuch. Beim Erhitzen von Isatin mit 2 Mol. HCl-Phenylhydrazin und Natriumacetat im zugeschmolzenen Rohre während 24 Stunden bei einer Temperatur von 120° erhielt ich Krystalle vom Sp. 211°.

mit carminrother Färbung. Bei höherer Temperatur färben sich die Kryställchen grün.

Durch Oxydation mit alkoholischem Chloranil in der Wärme erhält man einen violetten Farbstoff, oxydirt man mit PbO_2 in der Kälte, so bildet sich ein blaugrüner Farbstoff.

4. Condensation von 1 Mol. Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethan mit 1 Mol. Benzil.



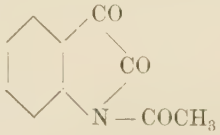


---

3. Versuch. Beim Erhitzen einer dritten Probe von Isatin mit 2 Mol. HCl-Phenylhydrazin im zugeschmolzenen Rohre während etwa 20 Stunden auf 160°—175° erhielt ich wieder die bei 211° schmelzende Verbindung.

Aus diesen Versuchen wird man also wohl schliessen können, dass dem Isatin-Hydrazon die Lactim-, nicht die Lactamformel zukommt, soweit natürlich diese Resultate zu Constitutionsbestimmungen zulässig sind.

Das Acetylisatin



hingegen dürfte wohl mit 2 Mol. Hydrazinen reagiren.

10 gr. Hydrazinbase, die durch Fällen der Hydrazindoppelverbindung mit Natronlauge erhalten wird, werden in Alkohol gelöst und zu dieser Lösung wird eine alkoholische Lösung von 5 gr. Benzil zugegeben; es ist vortheilhaft, auch etwas Salzsäure zuzugeben. Die Lösung färbt sich grün. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade am Rückflusskühler während 2 Stunden bis zum Kochen erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich unangegriffenes Benzil ab, von welchem die Lösung abfiltrirt wird. Das Filtrat wird mit viel Wasser verdünnt, es fällt noch etwas unangegriffenes Benzil aus und gleichzeitig das Condensationsprodukt: um die ausgeschiedene Base wieder in Lösung zu bringen, versetzt man die Lösung mit etwas Salzsäure und filtrirt das Benzil ab. Man fällt aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak die freie Base, die sich in gelben Flocken abscheidet. Statt der freien Hydrazinbase kann man auch die Zinndoppelverbindung derselben in Wasser lösen, eine alkoholische Lösung von Benzil zugeben, mit Salzsäure versetzen und etwa $1^1/_2$ Stunden kochen. Beim Erkalten scheidet sich unangegriffenes Benzil ab. Mit der abfiltrirten Lösung verfährt man weiter wie oben angegeben. Das gut getrocknete Rohprodukt, welches an der Luft etwas verharzt, wird in heissem Benzol gelöst und die Lösung verdunsten gelassen. Es bilden sich gelbe Blättchen, die noch ziemlich unrein sind. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol-Alkohol lässt sich das Produkt leicht vollständig reinigen.

Analysenergebniss:

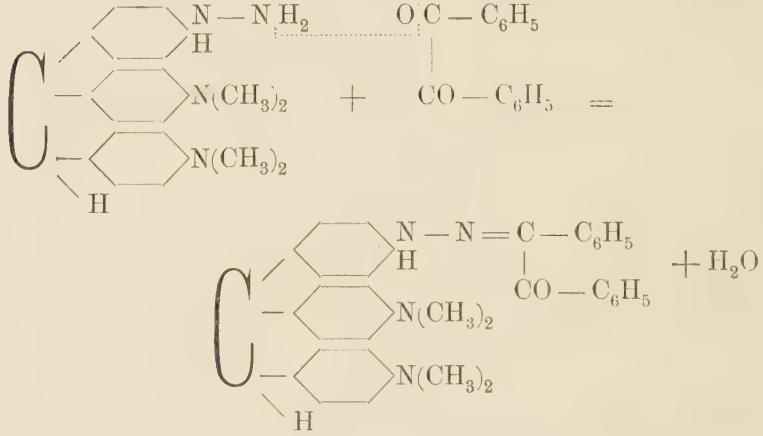
I. 0,1770 gr. Substanz lieferten:
0,5178 gr. CO_2 und 0,1050 gr. H_2O.

II. 0,2070 gr. Substanz lieferten:
18,8 cm^3 N bei 17° und 750,5 mm.

III. 0,2110 gr. Substanz lieferten:
18,2 cm^3 N bei 15° und 750 mm.

Berechnet für $C_{37}H_{36}N_4O$		Gefunden I.	II.	III.
$C_{37} = 444$	80,43 %	79,78	—	—
$H_{36} = 36$	6,52	6,59	—	—
$N_4 = 56$	10,15	—	10,4	9,96
$O = 16$	2,9	—	—	—
552	100,00			

Das Analysenresultat zeigt, dass wir einen Körper vor uns haben, der sich gebildet hat durch Condensation von 1 Mol. Tetramethyldiamido-p-Hydrazinphenylmethan mit 1 Mol. Benzil unter Austritt von 1 Mol. Wasser.



Der so gebildete Körper krystallisirt aus Benzol-Alkohol in schönen goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 202°. Dieselben sind in heissem Alkohol und Aether schwer löslich, leichter in heissem Benzol, fast unlöslich in Petroleumaether. Im Trockenkasten bei 110° färben sie sich grün. In conc. Schwefelsäure erhält man eine carminrothe Färbung. Durch conc. Säuren wird das Condensationsprodukt schon in der Kälte zersetzt, indem sich Benzil abspaltet. Es reduzirt *Fehling*'sche Lösung in der Wärme.

Durch Oxydation mit Chloranil in der Wärme erhält man ein Violett; oxydirt man mit PbO_2 in der Kälte, so erhält man ein Blau.

5. Condensation von Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethan mit Dioxyweinsäure.

Es wurden blos qualitative Versuche vorgenommen, um zu sehen, ob sich hier, wie beim Phenylhydrazin mit Dioxyweinsäure gelbe Farbstoffe bilden.

Ich condensirte Dioxyweinsäure mit 1 Mol. und mit 2 Mol. Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethan.

Um das Condensationsprodukt mit 1 Mol. Dioxyweinsäure zu erhalten, löste ich 5 gr. der Hydrazindoppelverbindung in 60 ccm. Wasser und gab eine Lösung von 4 gr. dioxyweinsaurem Natron in 6 ccm. Salzsäure von 36%, die mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, zu. Nach tüchtigem Umschütteln der Lösung liess ich dieselbe einige Stunden stehen. Das Monohydrazonprodukt scheidet sich schon in der Kälte als gelbes Pulver ab.

Eine schwach essigsaure Lösung dieses Produktes färbte tannirte Baumwolle, Wolle und Seide gelb an. Diese Färbungen gehen aber an der Luft in Grüngelb über, wahrscheinlich durch Oxydation zum entsprechenden Triphenylcarbinol.

Durch Oxydation des Monohydrazonproduktes mit Chloranil in der Wärme oder mit PbO_2 in der Kälte erhält man ein Blau.

Giebt man zu der soeben erwähnten Leukobase noch 5 gr. Hydrazinbase und erwärmt eine Stunde auf dem Wasserbade, so gelangt man zu dem Derivate mit zwei Hydrazinresten. Dasselbe scheidet sich beim Erkalten der Lösung als orangegelbes Pulver ab. Es ist nicht beständig, sondern färbt sich an der Luft in kurzer Zeit grün. Auf schwach essigsaurem Bade färbt es Wolle, Seide und tannirte Baumwolle gelbgrün an.

Tetramethyldiamidometahydrazintriphenylmethan und seine Condensationsprodukte.

1. Darstellung von Tetramethyldiamidometahydrazintriphenylmethan aus Metamidotetramethyldiamidotriphenylmethan.

Das Tetramethyldiamidometahydrazintriphenylmethan wird nach derselben Darstellungsweise wie das Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethan aus Tetramethyl-p-leukanilin erhalten.

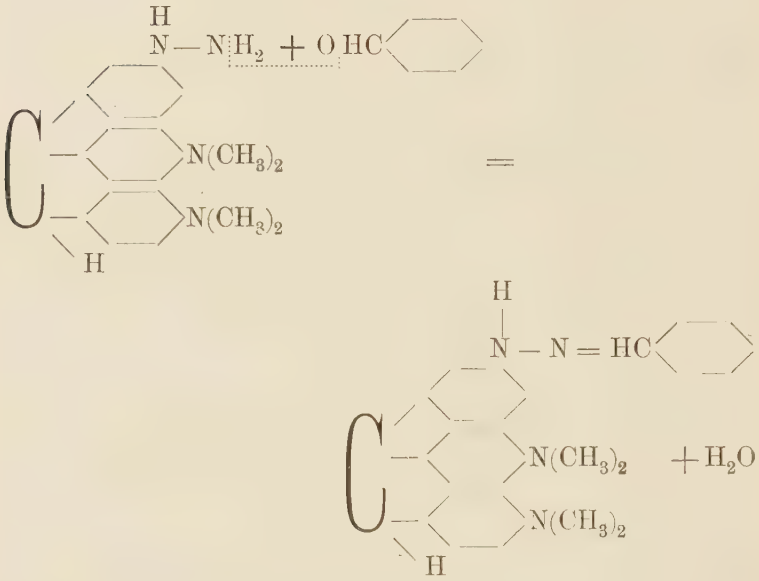
10 gr. Base werden in 30 ccm. rauchender Salzsäure unter Erwärmung auf dem Wasserbade gelöst und sodann gut gekühlt, etwa auf —3°. In diese gut gekühlte Lösung lässt man eine conc. Lösung von 2,1 gr. Natriumnitrit tropfenweise einfliessen. Die diazotirte Lösung wird sogleich in 25 ccm. gut gekühlter Zinnchlorürlösung (dieselbe erhält man durch Auflösen einer solchen Menge von metallischem Zinn in conc. Salzsäure, dass hernach eine 2 Mol. $snCl_2$ pro Liter haltende Lösung entsteht) tropfenweise eingetragen. Es scheidet sich sofort die Hydrazinbase wahrscheinlich in Form eines Doppelsalzes mit Zinntetachlorid mit schwach gelber Färbung ab. Die Hydrazindoppelverbindung ist an der Luft beständig; sie lässt sich auf Thontellern trocknen; sie ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in conc. Salzsäure. Sie reduzirt *Fehling*'sche Lösung schon in der Kälte. Durch Auflösen in warmer Salzsäure und Erkaltenlassen konnte ich das salzsaure Salz nicht rein erhalten. Ich versuchte daher die Hydrazinbase rein darzustellen.

Ich löste hierzu das salzsaure Salz in Wasser und versetzte die Lösung mit einem Ueberschuss von Natronlauge, um das Zinn in Lösung zu halten. Es fiel ein fast weisser Niederschlag aus, der beim Trocknen auf Thontellern jedoch verharzte. In allen gewöhnlichen Solvienten gelöst schied sich die Base als Oel ab.

Ich versuchte alsdann wieder mit dem salzsauren Salze. Die Zinnchloriddoppelverbindung wurde in Wasser gelöst und Aether oder Benzol darüber geschichtet. Durch Zusatz von Natronlauge und Ausschütteln löste sich die freie Hydrazinbase in dem übergeschichteten Aether. Die abgehobene aetherische Lösung wurde scharf über Aetzkali getrocknet und dann in dieselbe ein Strom trockener Salzsäure eingeleitet. Das salzsaure Salz fiel als gelatinöser Niederschlag aus; während des Abfiltrirens vom Aether zog es Wasser an und zerfloss sogleich. Dieses Verhalten des salzsauren Salzes beweist, dass beim Versetzen der diazotirten Lösung mit Zinnchlorür eine beständigere Verbindung der Hydrazinbase sich bildet, als das salzsaure Salz; sehr wahrscheinlich liegt eine Zinndoppelverbindung vor, wie wir schon früher bei der Darstellung des Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenilmethan beobachtet haben. Durch Oxydation der Hydrazinbase mit alkoholischem Chloranil in der Wärme oder PbO_2 in der Kälte bildet sich ein Farbstoff, der Seide, Wolle, tannirte Baumwolle, ähnlich dem Malachitgrün, mit grüner Farbe anfärbt.

Ich hielt es auch für nöthig die Bildung des Tetramethyldiamido-m-hydrazintriphenylmethans durch Condensation mit Aldehyden und Ketonen zu beweisen.

2. Condensation von Tetramethyldiamido-m-hydrazintriphenylmethan mit Benzaldehyd.



Diese Condensation geht schon in der Kälte vor sich. Die aus 10 gr. Metamidotetramethyldiamidotriphenilmethan dargestellte Hydrazindoppelverbindung wird in Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wird fast zur Trockne abdestillirt und der Rückstand in Alkohol aufgelöst. Zu der alkoholischen Lösung werden 3 gr. Benzaldehyd zugegeben und stark geschüttelt. Das Condensationsprodukt krystallisirt schon theilweise in der Kälte aus. Durch Aufwärmen auf dem Wasserbade während einer halben Stunde, öfteres Schütteln und nachheriges Stehenlassen bilden sich concentrisch gruppirte Kryställchen von hellgelber Farbe, die noch theilweise verharzt sind. Durch Abfiltriren und Eindampfen der alkoholischen Lösung erhält man noch eine ziemliche Menge von diesem Produkte. Um es zu reinigen, löst man es in heissem Benzol, versetzt mit Petroleumäther, bis sich kein schmieriges

Produkt mehr ausscheidet, filtrirt ab und lässt stehen, nach kurzer Zeit bilden sich in der Lösung Krystalle, die fast ganz rein sind.

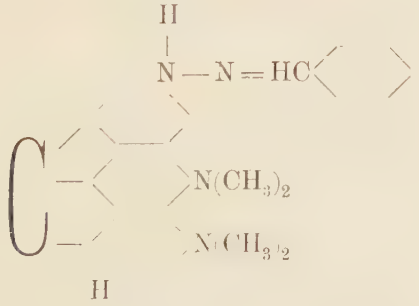
Analysenergebniss.

I. 0,180 gr. Substanz ergaben:
0,5320 gr. CO_2 und 0,1130 gr. H_2O.

II. 0,212 gr. Substanz lieferten:
23,8 cm³ N bei 17° und 741 mm.

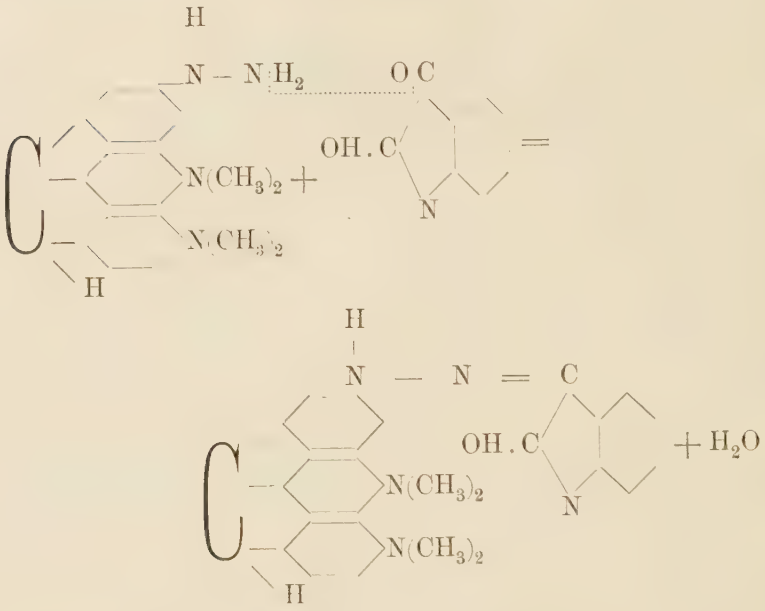
Berechnet für $C_{30}H_{32}N_4$		Gefunden I.	Gefunden II.
$C_{30} = 360$	80,36 %	80,6 %	—
$H_{32} = 32$	7,14	6,96	—
$N_4 = 56$	12,15	—	12,69
448	100,00		

Der Analyse und Bildungsweise nach kommt dem Condensationsprodukte aus Tetramethyldiamido-m-hydrazintriphenylmethan und Benzaldehyd folgende Formel zu:



Die soeben besprochene Verbindung krystallisirt aus Benzol-Ligroin in schönen, schwach gelb gefärbten Nädelchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 186°. Sie ist schwer löslich in heissem Alkohol und Aether, leichter in heissem Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Beim Kochen mit Säuren entwickelt sich Aldehydgeruch. *Fehling*'sche Lösung wird in der Wärme reduzirt. Durch Oxydation mit alkoholischem Chloranil in der Wärme oder Bleisuperoxyd in der Kälte erhält man daraus einen grünen Farbstoff.

3. Condensation von Tetramethyldiamido-m-hydrazintriphenylmethan mit Isatin.



10 gr. Hydrazinbase, die durch Fällen der m-Hydrazindoppelverbindung mit Natronlauge erhalten wird, werden in Alkohol gelöst. In dieser Lösung werden 4 gr. Isatin in Alkohol gelöst zugegeben. Die alkoholische Lösung beider Componenten wird auf dem Wasserbade während $1^1/_2$ Stunden erwärmt; dann lässt man erkalten, versetzt mit sehr viel Wasser und schüttelt. Es scheidet sich alsdann das Condensationsprodukt in gelben Flocken ab.

Man kann auch zu der alkoholischen Lösung beider Componenten etwas Salzsäure hinzufügen, um das salzsaure Salz des Condensationsproduktes zu bilden und erwärmt. Sodann lässt man erkalten und verdünnt mit so viel Wasser, dass alles noch in Lösung bleibt und dann fällt man mit Ammoniak. Das Produkt fällt in gelben Flocken aus. Das Rohprodukt in Vacuum getrocknet und zwei Mal aus heissem Benzol krystallisirt, bildet gelbe Nadeln.

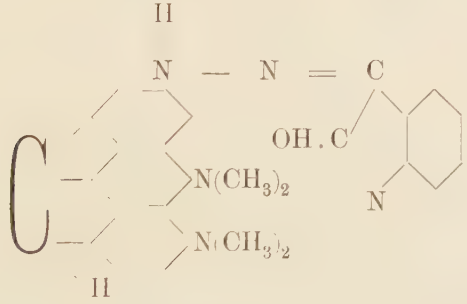
Analysenergebniss.

I. 0,1650 gr. Substanz lieferten:
0,4600 gr. CO_2 und 0,0920 gr. H_2O.

II. 0,1855 gr. Substanz lieferten
24 cm³ N bei 17° und 749 mm.

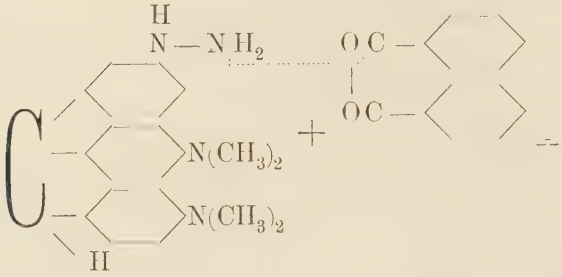
Berechnet für $C_{31}H_{31}N_5O$			Gefunden I.	Gefunden II.
C_{31} =	372	76,07 %	76,03	—
H_{31} =	31	6,34	6,2	—
N_5 =	70	14,34	—	14,78
O =	16	3,25	—	—
	489	100,00		

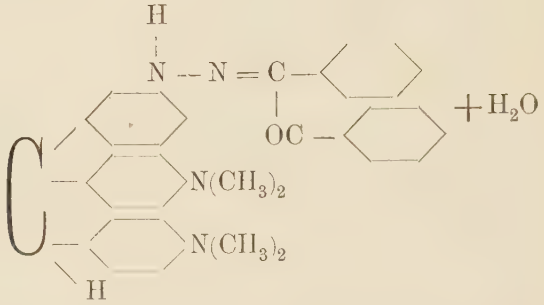
Das Condensationsprodukt aus Tetramethyldiamido-m-hydrazintriphenylmethan und Isatin hat demnach die Formel



Dieser Körper krystallisirt aus Benzol in gelben, verfilzten Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 224° bis 225°. Er ist schwer löslich in kaltem Benzol und Alkohol, ziemlich leicht in heissem Benzol, Alkohol und Aether; sehr schwer löslich in Ligroin. Mit conc. Schwefelsäure gibt er eine carminrothe Färbung. Er reduzirt *Fehling*'sche Lösung in der Hitze. So lange er nicht vollständig rein ist, so färbt er sich an der Luft grün. Durch Oxydation mit Chloranil in der Wärme oder Bleisuperoxyd in der Kälte gibt er einen grünen Farbstoff mit stark gelbem Stich.

4. Condensation von 1 Mol. Tetramethyldiamido-m-hydrazintriphenylmethan mit 1 Mol. Benzil.





10 gr. Hydrazinbase, die durch Fällen der m-Hydrazindoppelverbindung mit Natronlauge erhalten wird, werden in Alkohol gelöst und zu dieser Lösung wird eine alkoholische Lösung von 5 gr. Benzil zugegeben und zugleich mit etwas Salzsäure versetzt. Das Gemisch wird am Rückflusskühler auf dem Wasserbade während zwei Stunden gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich unangegriffenes Benzil ab, von welchem die Lösung abfiltrirt wird. Die filtrirte Lösung wird mit viel Wasser verdünnt, es fällt noch unangegriffenes Benzil aus und gleichzeitig das Condensationsprodukt. Man versetzt mit Salzsäure, um die ausgeschiedene Base als salzsaures Salz in Lösung zu halten und filtrirt von dem ungelöst gebliebenen Benzil ab. Aus der salzsauren Lösung fällt dann Ammoniak die freie Base in gelben Flocken aus.

An Stelle der freien Hydrazinbase kann man auch die Hydrazindoppelverbindung derselben in Wasser lösen, die alkoholische Lösung von Benzil zugeben, mit Salzsäure

versetzen und $1^1/_2$ Stunden kochen. Beim Erkalten schied sich unangegriffenes Benzil ab. Mit der abfiltrirten Lösung verfährt man weiter, wie oben angegeben.

Trotz aller angewandten Mühe konnte ich nicht diesen Körper krystallinisch erhalten. Aus den üblichen Solvienten setzte er sich als Oel ab; aus Petroleumäther, in welchem er sich leicht löst, schied er sich in concentrischen Aggregaten aus, die sich aber etwas ölig anfühlten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroleumäther konnte ich ihn nicht vollständig reinigen; an der Luft verharzte er noch mehr. Eine Verbrennung konnte ich mit diesem Produkte nicht vornehmen.

In conc. Schwefelsäure löst sich dieses Condensationsprodukt mit carminrother Farbe. Durch conc. Säuren wird es schon in der Kälte zerlegt, indem sich Benzil abspaltet. Es reduzirt *Fehling*'sche Lösung, wie alle seine schon erwähnten Analoga, in der Wärme. Mit Chloranil in der Wärme oder Bleisuperoxyd in der Kälte oxydirt, erhält man daraus einen grünen Farbstoff.

5. Condensation von Tetramethyldiamido-m-hydrazintriphenylmethan mit Dioxyweinsäure.

Wie mit der p-Hydrazinbase, habe ich auch mit der m-Hydrazinbase blos qualitative Versuche vorgenommen.

Um das Condensationsprodukt mit 1 Mol. Dioxyweinsäure zu erhalten, löst man 5 gr. der Hydrazindoppelverbindung in 60 ccm. Wasser und gibt eine Lösung von 4 gr. dioxyweinsaurem Natron in 6 ccm. Salzsäure von 36 % zu, die mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Man schüttelt gut um und lässt einige Stunden stehen. Das Monohydrazonprodukt scheidet sich schon in der Kälte als gelbes Pulver ab.

Eine schwach essigsaure Lösung dieser Verbindung färbt tannirte Baumwolle, Seide und Wolle gelb an. Die Stoffe scheinen sich an der Luft weniger zu oxydiren,

als die mit dem entsprechenden Para-Condensationsprodukt ausgefärbten.

Mit Chloranil oder Bleisuperoxyd oxydirt, gibt das Condensationsprodukt mit Dioxyweinsäure einen grünen Farbstoff.

Gibt man zu der eben erwähnten Leukobase noch 1 Mol. Hydrazinbase und erwärmt, so scheidet sich nach dem Erkalten das Diocondensationsprodukt als ein orangegelbes Pulver aus, das viel beständiger zu sein scheint, als das entsprechende Derivat der para-Hydrazinbase. Auf schwach essigsaurem Bade färbt es Seide, Wolle und tannirte Baumwolle gelb aus. Mit Oxydationsmitteln behandelt gibt es ein Grün.

Um die Uebersicht über die Nuance der durch Oxydation mit den zwei angewandten Oxydationsmitteln aus den eben besprochenen Basen erhaltenen Farbstoffen zu erleichtern, habe ich mir folgende kleine Tabelle aufgestellt:

	Derivate des Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethans	Oxydirt mit PbO_2	Oxydirt mit Chloranil
1.	Tetramethyldiamido-p-hydrazin-triphenylmethan	blau	grün
2.	Tetramethyldiamido-p-hydrazin-triphenylmethan condensirt mit Benzaldehyd	blau	blau
3.	Tetramethyldiamido-p-hydrazin-triphenylmethan condensirt mit Isatin	blaugrün	violett
4.	1 Mol. Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethan condensirt mit 1 Mol. Benzil	blau	violett
5.	1 Mol. Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethan condensirt mit 1 Mol. Dioxyweinsäure	blau	blaugrün
6.	2 Mol. Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethan condensirt mit 1 Mol. Dioxyweinsäure	blaugrün	blaugrün

	Derivate des Tetramethyldiamido-m-hydrazintriphenylmethans	Oxydirt mit PbO_2	Oxydirt mit Chloranil
1.	Tetramethyldiamido-m-hydrazin-triphenylmethan	grün	grün
2.	Tetramethyldiamido-m-hydrazin-triphenylmethan condensirt mit Benzaldehyd	grün	grün
3.	Tetramethyldiamido-m-hydrazin-triphenylmethan condensirt mit Isatin	grün	grün
4.	1 Mol. Tetramethyldiamido-m-hydrazintriphenylmethan condensirt mit 1 Mol. Benzil	grün	grün
5.	1 Mol. Tetramethyldiamido-m-hydrazintriphenylmethan condensirt mit 1 Mol. Dioxyweinsäure	grün	grün
6.	2 Mol. Tetramethyldiamido-m-hydrazintriphenylmethan condensirt mit 1 Mol. Dioxyweinsäure	grün	grün

II. Oxytriphenylmethanderivate.

Die Oxyverbindungen des Leukomalachitgrüns sind theilweise schon von *O. Fischer* dargestellt und wissenschaftlich untersucht worden.

Fischer untersuchte blos zwei Oxyleukomalachitgrünverbindungen, nämlich das Ortho-[1]) und das Para-oxyleukomalachitgrün[2]). Dieselben erhielt er durch Condensation von Salicylaldehyd resp. Paraoxybenzaldehyd mit 2 Mol. Dimethylanilin unter Einwirkung von Chlorzink.

Die Darstellung einer dritten möglichen Oxy-leukomalachitverbindung, nämlich des Meta-oxyleukomalachitgrüns, ist zwar in einer Patentschrift No. 46384 (D. R. P.) für Darstellung grüner und blauer Farbstoffe beschrieben: aber bis jetzt noch nicht wissenschaftlich untersucht.

Es schien mir von Interesse, das Meta-oxyleukomalachitgrün wissenschaftlich zu untersuchen, sowie die Darstellung des Para-oxy- und des Meta-oxy-leukomalachitgrüns aus den entsprechenden Amidoverbindungen, durch Ersatz der Amidogruppe durch die Oxygruppe, vorzunehmen.

Was die Nuance der durch Oxydation der Oxyleukoverbindungen erhaltenen Farbstoffe anbetrifft, ist auch hier zu bemerken, dass das Hydroxyl in Ortho- oder Metastellung zum Fundamentalkohlenstoff keinen wesentlichen Einfluss ausübt; die daraus erhaltenen Farbstoffe sind dem Malachitgrün ganz ähnlich.

[1]) *Otto Fischer.* D. chem. G., XIV, p. 2522.
[2]) *Otto Fischer.* D. chem. G., XIV, p. 2523.

Befindet sich dagegen die Hydroxylgruppe in Parastellung zum Fundamentalkohlenstoff, so färbt das Oxydationsprodukt tannirte Baumwolle auf schwach saurem Bade grün an, während auf schwach alkalischen Bade man ein Violett erhält. Der so erhaltene Farbstoff ist weder säure- noch alkaliecht.

1. Tetramethyl-p-diamido-p-oxytriphenylmethan.

Wie schon oben erwähnt, erhielt *O. Fischer*[1]) diesen Körper durch Condensation von Paraoxybenzaldehyd mit 2 Mol. Dimethylanilin; aus Tetramethylparatriamidotriphenylmethan durch Diazotiren und Kochen der diazotirten Verbindung mit Wasser ist er aber noch nicht erhalten worden.

10 gr. Tetramethylparatriamidotriphenylmethan werden in Salzsäure gelöst und mit Wasser verdünnt; die gut gekühlte Lösung wird mit einer Lösung von 2,1 gr. Natriumnitrit diazotirt, auf dem Wasserbade bis 60° erwärmt und dann auf freiem Feuer gekocht, bis sich kein Stickstoff mehr entwickelt. Die etwas oxydirte Lösung wird mit wenig Zinkstaub reduzirt. Um die rasche Oxydation dieser Lösung zu verhindern, wird sie mit Aether überschichtet und mit Ammoniak versetzt. Die ausgeschiedene Base löst sich im überschichteten Aether. Der grösste Theil des Aethers wird abdestillirt. Die Oxybase krystallisirt dann farblos aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man fast farblose Krystalle vom Sp. 163°, die sich rasch an der Luft oxydiren.

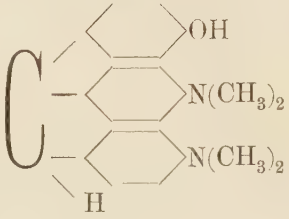
Stickstoffbestimmung.

0,2145 gr. Substanz lieferten 16,4 cm^3 N bei 22° und 743 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O$		Gefunden
N	8,09%	8,41

[1]) *Otto Fischer.* D. chem. G., XIV, p. 2523.

In Folge dessen kommt dem aus Tetramethyl-paratriamidotriphenylmethan erhaltenen Körper folgende Condensationsformel zu:



Das so erhaltene Paraoxyleukomalachitgrün ist dem von *O. Fischer* in allen seinen Eigenschaften und Reactionen identisch.

Durch Oxydation mit alkoholischem Chloranil und Eisessig in der Wärme oder mit Bleisuperoxyd in schwach saurer Lösung in der Kälte erhält man eine grüne Flüssigkeit, die tannirte Baumwolle grün anfärbt. Versetzt man die oxydirte Flüssigkeit mit Alkali bis zu schwach alkalischer Reaction, so schlägt die Farbe um und färbt tannirte Baumwolle rothviolett an.

Das Paraoxymalachitgrün kann also als Reagens auf Säuren und Alkalien dienen.

2. Metaoxytetramethylparadiamidotriphenylmethan.

In der Patentschrift No. 46384 (D. R. P.) ist ein Verfahren zur Darstellung von grünen und blauen Farbstoffen beschrieben. Dasselbe beruht einerseits auf der Ueberführung von m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethanen in die entsprechenden Oxyverbindungen mittelst salpetriger Säure, andererseits auf der direkten Condensation von m-Oxybenzaldehyd mit tertiären aromatischen Aminen. Wir wiederholten den einen Theil der Patentangaben und stellten uns das m-oxytetramethyldiamidotriphenylmethan und dessen Acetylderivat dar.

1. Methode. *Condensation von m-Oxybenzaldehyd mit Dimethylanilin.* Man erhitzt auf dem Wasserbade 7—8 Stunden unter sorgfältigem Umrühren 10 Theile m-Oxybenzaldehyd mit 20—25 Theilen Dimethylanilin und 20 Theilen Chlorzink. Nach beendigter Condensation wird das überschüssige Dimethylanilin mit Dampf abgeblasen; es bleibt dann das Condensationsprodukt als zähe, grünliche Masse zurück, von der man die Chlorzinklösung abgiesst. Das Produkt wird in Salzsäure gelöst, die etwas oxydirte Lösung mit wenig Zinkstaub reduzirt und in Ammoniak hineinfiltrirt. Man erhält so ganz weisse Flocken, die aus verdünntem Alkohol in schönen farblosen Nadeln krystallisiren; durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper ganz rein vom Schmelzpunkte 147°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das m-Oxyleukomalachitgrün ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, fast unlöslich in Petroleumäther, leicht löslich dagegen in siedendem Alkohol, sowie in Benzol. Die Lösung in Alkohol ist grün.

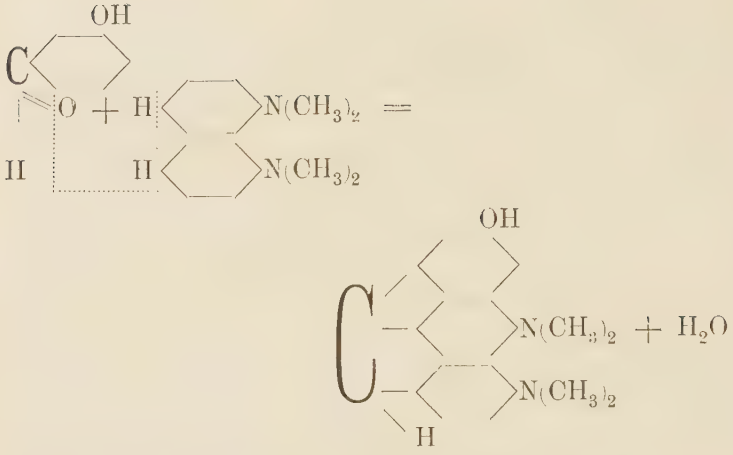
Analysenergebniss.

I. 0,1890 gr. Substanz lieferten:
0,5530 gr. CO_2 und 0,1330 gr. H_2O.

II. 0,2009 gr. Substanz lieferten:
15,5 cm^3 N bei 19,5° und 741 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O$		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{23} = 276	79,77 %	79,79	—
H_{26} = 26	7,51	7,81	—
N_2 = 28	8,09	—	8,61
O = 16	4,63	—	—
346	100,00		

Nach der Analyse und seiner Bildungsweise aus 1 Mol. m-Oxybenzaldehyd und 2 Mol. Dimethylanilin unter Austritt von 1 Mol. Wasser ist dem Körper die Formel



zuzuschreiben, wobei die Hydroxylgruppe in Bezug auf den Methankohlenstoff die Metastellung einnimmt, während die beiden Amidogruppen zu demselben in Parastellung stehen.

Die Verbindung ist gleichzeitig Phenol und Base. In verdünnten Alkalien ist sie unlöslich, sehr schwer löslich in conc. Alkalien. Durch Oxydationsmittel wird sie zu einem grünen Farbstoff oxydirt, was beweist, dass die Hydroxylgruppe in Metastellung zum Methankohlenstoff keinen Einfluss auf die Nüance hat.

2. Methode. *Ueberführung von m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan in die entsprechende Oxyverbindung mittelst salpetriger Säure.* 10 gr. m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan werden in 7 gr. Salzsäure (von 33 %) und einem Liter Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 0° abgekühlt und langsam unter gutem Rühren eine kalte Lösung von 2,1 gr. Natriumnitrit zugegeben. Die entstandene Diazolösung wird langsam erwärmt, einige Zeit auf 60° erhalten, bis die Stickstoffentwicklung gelinde geworden ist und dann bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung gekocht.

Die saure, schon theilweise oxydirte Lösung wird mit etwas Zinkstaub reduzirt und in Ammoniak hinein-

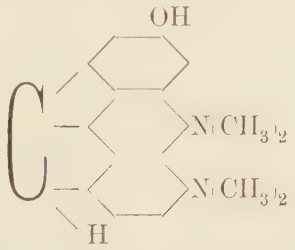
filtrirt, wodurch die m-Oxybase als weisses krystallinisches Pulver gefällt wird. Das gefällte Produkt wird abfiltrirt, gut mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Man erhält so ein reines Produkt vom Schmelzpunkte 147°, wie das nach der ersten Methode dargestellte. Wenn das Produkt ganz rein ist, so ist es ziemlich beständig gegen Oxydation an der Luft.

Stickstoffbestimmung.

0,2365 gr. Substanz lieferten 17,5 cm^3 N bei 14° und 744 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O$		Gefunden
N	8,09%	8,51

Der Stickstoffbestimmung nach und seiner Bildungsweise kommt diesem Körper auch die Formel



zu. Dieser Körper besitzt ganz genau die Eigenschaften des nach der ersten Methode dargestellten.

3. Acetyl-m-oxytetramethyl-p-diamidotriphenylmethan.

Die m-Oxyleukobase wird mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler während einer halben Stunde gekocht. Das Acetylderivat wird dann in eiskaltes Wasser gegossen; es scheidet sich so ein Oel aus, welches beim Stehenlassen jedoch fest wird. Die abfiltrirte Lösung wird mit wenig Ammoniak neutralisirt, wobei sich noch ein grosser Theil des Produktes abscheidet und zwar schon krystallinisch.

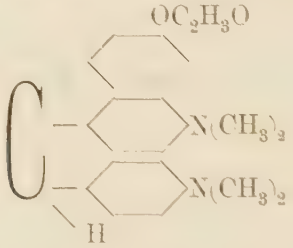
Die so erhaltene Verbindung gut gewaschen und getrocknet krystallisirt aus Alkohol in schönen farblosen gruppirten Nädelchen vom Schmelzpunkte 114°. Der als Oel abgeschiedene Theil krystallisirt auch durch Auflösen in Alkohol.

Stickstoffbestimmung.

0,2540 gr. Substanz lieferten 17 cm^3 N bei 17° und 744 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{28}N_2O$		Gefunden
N	7,22 %	7,59

Dem Acetylderivat kommt die Formel



zu. Durch Oxydationsmittel, wie Chloranil oder Bleisuperoxyd geht die Leukobase in einen grünen Farbstoff über.

III. Diamidoderivate des Triphenylmethans.

Durch Oxydation von Triphenylmethan erhält man das Carbinol, dessen Salze keine Farbstoffe sind. Der Eintritt der auxochromen Gruppe — Amid — in die Benzolkerne und zwar in die Para-Stellung zum Methankohlenstoff liefert Farbstoffbasen. So erhält man durch Einführung einer Amidogruppe in das Triphenylcarbinol einen rothorangen Farbstoff, der aber noch so schwach ist, dass er keine Affinität für animalische Faser besitzt[1]) und tannirte Baumwolle nur schwach orange anfärbt.[2])

Das entsprechende Dimethylderivat gibt auf tannirter Baumwolle schon stark hellrothe Töne.[3])

Das Diamidotriphenylcarbinol ist ein roth-violetter Farbstoff.[4])

Zuerst wurde es erhalten von *O. Fischer*[5]) durch Condensation von Benzaldehyd und Anilin und nachherige Oxydation; später stellte es *M. Dœbner* durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Anilin in Gegenwart von Nitrobenzol und Eisen dar.

Das entsprechende Tetramethylderivat ist das bekannte Malachitgrün.

Diese Diamidoderivate des Triphenylmethans ziehen ebenso gut auf animalischen, wie auf vegetabilischen Fasern.

Die Lücke zwischen dem unsubstituirten Diamido-

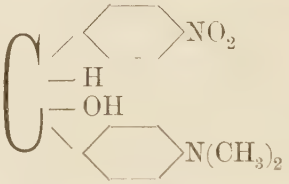
[1]) *Baeyer, A.* und *Löhr.* D. chem. G., XXIII, p. 1627.
[2]) *Riegler, Ch.* Inaug.-Diss. Basel.
[3]) id.
[4]) *Dœbner.* D. chem. G., XV., 232 a.
[5]) *O. Fischer.* D. chem. G., XII, 1693; VIII, 665.

triphenylmethan und dem entsprechenden Tetramethylderivat war bis jetzt noch nicht ausgefüllt worden, bis auf das von *Nœlting* und *Skawinski*[1]) dargestellte Condensationsprodukt aus p-Nitrodimethyl-p-amidobenzhydrol und Metatoluidin. Diese Base liefert durch Oxydation einen gelbstichig grünen Farbstoff.

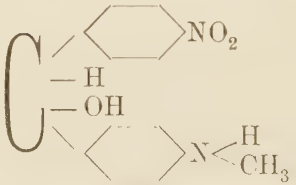
Wie sich Monomethyl- und Trimethyldiamidoderivate bei der Oxydation verhalten würden, war noch nicht ermittelt worden.

Wir haben Abkömmlinge des Mono-, Di- und Trimethyldiamidotriphenylmethans, nämlich des p-Nitro-p-diamidotriphenylmethans daraufhin untersucht und gefunden, dass durch Oxydation aus ihnen grüne Farbstoffe entstehen.

Zur Darstellung dieser Verbindungen wählten wir als Ausgangsprodukt das Paranitro-dimethylamidobenzhydrol



von *Albrecht*[2]), und das Paranitromonomethylamidobenzhydrol



welches wir analog der Darstellungsweise des Paranitrodimethylamidobenzhydrols erhalten haben.

Bevor wir zur Beschreibung der Condensationsprodukte aus den eben erwähnten Hydrolbasen mit Anilin und Dimethylanilin übergehen, wollen wir einen kurzen

[1]) *Nœlting.* D. chem. G., XXIV, p. 553.
[2]) *Albrecht.* D. chem. G., XXI, p. 3294.

Bericht über die Bildung und Eigenschaften des Paranitro-monomethylamidobenzhydrols vorausschicken.

Paranitro-monomethylamidobenzhydrol.

Schon *Albrecht*[1]) erwähnt in seiner Arbeit: „Ueber eine neue Bildungsweise von Derivaten des Benzhydrols," dass aus Monomethylanilin einerseits und p-Nitrobenzaldehyd anderseits die entsprechende Hydrolbase erhalten werden konnte. Näheres über die Bildungsweise und Eigenschaften dieser Hydrolbase gibt er nicht an.

Es schien uns von Interesse, dieselben etwas näher zu studiren.

Man erwärmt 15,1 gr. Nitrobenzaldehyd und 10,7 gr. Monomethylanilin mit 300 gr. Salzsäure 40 Stunden lang am Rückflusskühler. Alsdann wird verdünnt und etwas unangegriffenes p-Nitrobenzaldehyd abfiltrirt. Aus dem Filtrat wird das gebildete Hydrol durch Neutralisiren mit Ammoniak in gelben Flocken gefällt. Man filtrirt und behandelt das nochmals mit Wasser aufgeschlemmte Hydrol zur Entfernung geringer Mengen anheftenden Monomethylanilins im Wasserdampfstrom. Nach dem Erkalten, wobei das während des Kochens geschmolzene Hydrol krystallinisch erstarrt, wird filtrirt und aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Das reine p-Nitromonomethylamidobenzhydrol bildet feine braune Nadeln und schmilzt bei 115°—116°.

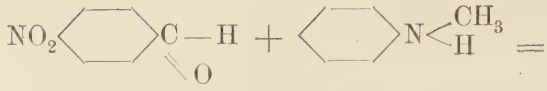
Stickstoffbestimmung.

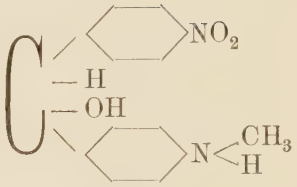
0,2215 gr. Substanz lieferten 22,7 ccm. N bei 738 mm. und 24°.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_3N_2$		Gefunden
N	10,86%	11,15%

Die Reaction, nach welcher sich die Hydrolbase bildet, ist folgende:

[1]) *Albrecht.* D. chem. G., XXI, p. 3292.

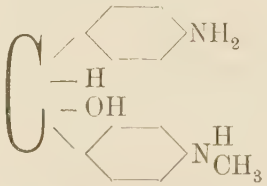




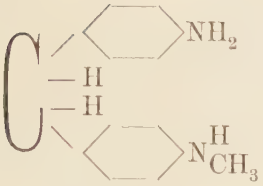
Das Paranitromonomethylamidobenzhydrol ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich, dagegen unlöslich in Wasser und Ligroin. Die Lösungen in Säuren sind in der Kälte farblos, werden aber beim Erwärmen gelb. Die alkoholische Lösung der Hydrolbase färbt sich beim starken Kochen grün, durch Zusatz von Chloranil wird die Färbung intensiver und tannirte Baumwolle wird von derselben grün angefärbt.

Dieselbe Erscheinung beobachtet man bei der Oxydation mit Chloranil des reinen p-Nitro-dimethylamidobenzhydrols vom Sp. 96°.

Bei der Reduktion des p-Nitromonomethylamidobenzhydrols in saurer Lösung tritt eine intensive Blaufärbung ein, welche auf die Bildung des Monomethyldiamidobenzhydrols

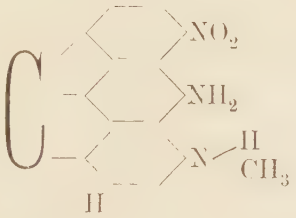


zurückzuführen ist, welches die Eigenschaft besitzt, sich in Essigsäure mit blauer Farbe zu lösen. Kocht man das p-Nitromonomethylamidobenzhydrol, sowie die blaue Lösung der Amidoverbindung mit Zinkstaub und Salzsäure, erhält man eine farblose Lösung. Es bildet sich wahrscheinlich bei weiterer Reduktion das Monomethyldiamidodiphenylmethan



dessen Salze farblos sind.

Das p-Nitromonomethylamidobenzhydrol kann mit aromatischen Basen zu „Leukobasen“ condensirt werden. So entsteht z. B. aus demselben bei der Condensation mit Anilin in Gegenwart von Salzäure Monomethyldiamido-p-nitrotriphenylmethan:



Mit Oxydationsmitteln liefert diese Leukobase einen grünen Farbstoff.

Dieser Versuch zeigt also, dass schon monomethylirte Diamidotriphenylmethanderivate bei der Oxydation ein Grün liefern, während unsubstituirtes Diamidotriphenylmethan sich wenig glatt zu einem Violett oxydirt.

Durch Reduktion der vorhandenen Nitrogruppe mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung und nachherige Oxydation erhält man einen roth-violetten Farbstoff.

1. Condensation von Paranitro-dimethylamidobenzhydrol mit Anilin.

Diese Condensation geht schon auf dem Wasserbade in Gegenwart von absolutem Alkohol vor sich.

27,2 gr. Paranitrodimethylamidobenzhydrol und 14,4 gr. salzsaures Anilin, das letztere in Ueberschuss, werden in etwa 200 ccm. absolutem Alkohol gelöst und während 12 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade

erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird in angesäuertes Wasser gegossen, die Lösung alkalisch gemacht und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Die so erhaltene Base wird wieder in Säure gelöst, mit Alkali in der Kälte gefällt, gut gewaschen und auf Porzellantellern getrocknet. Zur Reinigung wird sie sodann mit wenig heissem Alkohol extrahirt, wobei noch etwa unverändertes Hydrol und sonstige Unreinigkeiten in Lösung gehen. Aus Alkohol kommt das Condensationsprodukt als Oel heraus. Am besten bedient man sich zum Umkrystallisiren eines Gemisches von Toluol und Ligroin. Es wird daher die Rohbase sorgfältig getrocknet, in heissem Toluol gelöst und mit Ligroin so lange versetzt, bis sich kein Harz mehr abscheidet: hierauf filtrirt man und lässt an einem kühlen Orte stehen. Es scheiden sich dann prächtige, gelbrothe, flächenreiche Krystalle ab, die bei 114° schmelzen. Die so erhaltenen Krystalle lassen sich aus Alkohol umkrystallisiren.

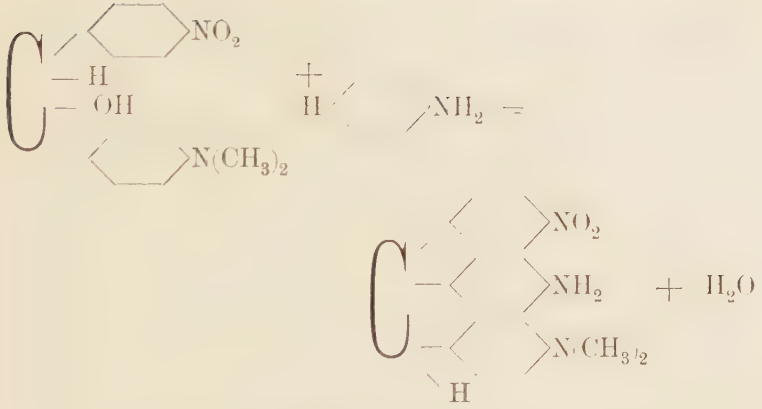
Analysenergebniss:

I. 0,2080 gr. Substanz lieferten:
0,5550 gr. CO_2 und 0,1160 gr. H_2O.

II. 0,2410 gr. Substanz lieferten:
27,4 ccm. N bei 22° und 734 mm.

für $\begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ H \end{matrix}$	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{21} =	252	72,62 %	72,77	—
H_{21} =	21	6,05	6,19	—
N_3 =	42	12,11	—	12,42
O_2 =	32	9,22	—	—
	347	100,00		

Da bei Benzhydrolcondensationen die Condensation stets in Parastellung stattfindet, wenn dieselbe frei ist, muss unserer Base folgende Constitutionsformel zukommen:



Das Paranitrodimethyldiamidotriphenylmethan löst sich leicht in heissem Toluol, Benzol, schwieriger in Alkohol, fast gar nicht in Ligroin.

Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholisch essigsaurer Lösung in der Hitze, oder mit Bleisuperoxyd in wässriger essigsaurer Lösung in der Kälte, erhält man einen grünen Farbstoff, welcher Seide, Wolle und tannirte Baumwolle mit derselben Nuance anfärbt, wie das Paranitrodimethyldiamido-diphenyltolylmethan von *Nælting* und *Skawinski*.[1])

Durch Reduktion der vorhandenen Nitrogruppe mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung und nachheriger Oxydation erhielten wir einen violetten Farbstoff.

2. Acetylirung von Paranitrodimethyldiamidotriphenylmethan.

Wir hielten es auch für interessant, zu sehen, wie sich die Nüance des aus Paranitrodimethyldiamidotriphenylmethan durch Oxydation erhaltenen Farbstoffs ändert durch Einführen einer Acetylgruppe. Das Paranitrodimethyldiamidotriphenylmethan geht leicht durch Kochen mit Acetanhydrid in die Acetylverbindung über.

[1]) *E. Nælting.* D. chem. G., XXIV, p. 553.

Ganz reine Leukobase wurde mit Acetanhydrid am Rückflusskühler während einer halben Stunde gekocht, hierauf in eiskaltes Wasser gegossen und mit wenig Ammoniak neutralisirt. Man erhält auf solche Weise ein schön orange-gelbes Produkt. Es konnte aber nicht krystallinisch erhalten werden; in allen üblichen Lösungsmitteln löst es sich sehr leicht, scheidet sich aber beim Verdunsten ölig ab. Um doch eine Stickstoffbestimmung zu machen, lösten wir die Acetylverbindung in Alkohol und verdünnten die alkoholische Lösung mit viel Wasser. Wir erhielten so schöne gelbe Flocken. Dieselben gaben dann bei der Stickstoffbestimmung folgende Resultate.

Stickstoffbestimmung.

0,1880 gr. Substanz lieferten 17,2 ccm. N bei 13° und 739 mm.

	Berechnet	Gefunden
für $C\begin{cases} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4N<\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix} \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ H \end{cases}$		
N	10,79 %	10,5 %

Das Acetylderivat lässt sich durch Bleisuperoxyd nicht oxydiren, mit Chloranil in alkoholischer, essigsaurer Lösung oxydirt es sich nach längerem Erhitzen. Das so erhaltene Oxydationsprodukt färbt tannirte Baumwolle roth, gerade wie das Oxydationsprodukt des Dimethylmonamidotriphenylmethans. Durch Acetyliren wird also die Wirkung der zweiten Amidogruppe paralisirt. Entacetylirt man das Oxydationsprodukt durch Erhitzen mit Säuren und neutralisirt sodann die Löung mit Natriumacetat, so färbt dieselbe wieder grün.

Auf der Faser lässt es sich weder mit Säuren noch Alkalien entacetyliren.

Reduzirt man das Acetylderivat der Leukobase mit wenig Zinkstaub in essigsaurer Lösung, dass blos die Nitrogruppe reduzirt wird, ohne dass die Acetylgruppe

entfernt wird und oxydirt nachher, so erhält man einen Farbstoff, der tannirte Baumwolle blaugrün anfärbt.

3. Condensation von Paranitro-dimethylamidobenzhydrol mit Monomethylanilin.

Die Condensation von Paranitrodimethylamidobenzhydrol geht mit Monomethylanilin ebenso leicht vor sich, wie mit Anilin. 27,2 gr. Paranitrodimethylamidobenzhydrol mit 11,8 gr. Monomethylanilin werden unter Erwärmen in etwa 200 ccm. absolutem Alkohol gelöst, hierauf 10,3 gr. Salzsäure hinzugefügt (HCl von 37,9%) und sodann wird die Condensation durch etwa 12– 14-stündiges Erhitzen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade bewirkt.

Das Reactionsprodukt giesst man in angesäuertes Wasser, lässt abkühlen, neutralisirt in der Kälte mit Natronlauge und treibt die kleine Menge von unangegriffenem Monomethylanilin mit Wasserdampf ab. Nach dem Erkalten löst man die krystallinisch erstarrte Base in Säure, fällt mit Ammoniak in der Kälte, wäscht gut und trocknet auf Thontellern. Zur vollständigen Reinigung extrahirt man alsdann die Base mit wenig heissem Alkohol, wobei noch unverändertes Hydrol und sonstige Unreinigkeiten in Lösung gehen. Am besten bedient man sich zum Umkrystallisiren eines Gemisches von Toluol und Ligroin. Es wird daher die Base sorgfältig getrocknet, in heissem Toluol gelöst mit Ligroin so lange versetzt, bis sich kein Harz mehr abscheidet; hierauf filtrirt man und lässt an einem kühlen Orte, am besten im Eisschrank stehen. Es scheiden sich dann schöne gelbrothe Kryställchen ab, die bei 102° schmelzen.

Analysenergebniss:

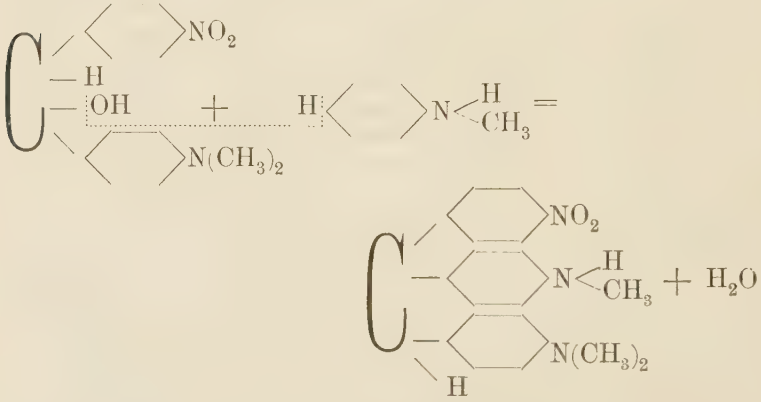
I. 0,2005 gr. Substanz lieferten:
0,5410 gr. CO_2 und 0,1197 H_2O.

II. 0,2117 gr. Substanz lieferten;
22,2 gr. N bei 21° und 748 mm.

III. 0,2085 gr. Substanz lieferten:
22,4 ccm. N bei 25° und 746 mm.

	Berechnet für $C\begin{cases} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4N\begin{cases} H \\ CH_3 \end{cases} \\ CH_4N(CH_3)_2 \\ H \end{cases}$		Gefunden I.	II.	III.
C_{22} =	264	73,13 %	73,58	—	—
H_{23} =	23	6,37	6,63	—	—
N_3 =	42	11,63	—	11,74	11,75
O_2 =	32	8,87	—	—	—
	361	100,00			

Da die Parastellung im Monomethylanilin frei ist, so findet auch hier die Condensation in Parastellung zum Methankohlenstoff, und unserer Base muss folgende Constitutionsformel zukommen.

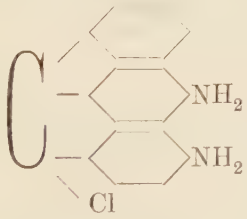


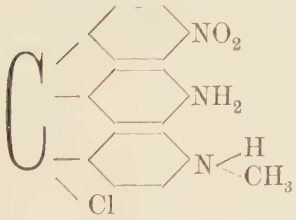
Das Paranitro-trimethyldiamidotriphenylmethan löst sich leicht in heissem Toluol, Benzol, Aether, schwieriger in Alkohol, fast gar nicht in Ligroin. Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholisch essigsaurer Lösung in der Hitze, oder mit Bleisuperoxyd in wässeriger essigsaurer Lösung in der Kälte, erhält man einen gelbstichig grünen Farbstoff, welcher Seide, Wolle und tannirte Baumwolle ebenso leicht anfärbt wie Malachitgrün. Durch Reduktion der vorhandenen Nitrogruppe mit Zinkstaub in essig-

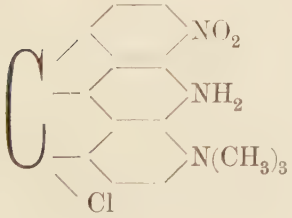
saurer Lösung und nachherige Oxydation erhält man einen violetten Farbstoff. Die aus Monomethylanilin erhaltene Leukobase geht durch Erwärmen mit Acetanhydrid leicht in eine Acethylverbindung über, welche sich mit Bleisuperoxd nicht, leicht aber mit Chloranil oxydiren lässt. Das dieser Acetylverbindung entsprechende Oxydationsprodukt färbt tannirte Baumwolle intensiv orangeroth, gerade wie das Oxydationsprodukt des Dimethylmonamidotriphenylmethans. Durch Acetyliren wird also die Wirkung der zweiten Amidogruppe paralisirt.

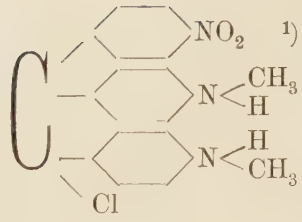
Entacetylirt man das orangerothe Oxydationsprodukt durch starkes Erhitzen mit Säure und neutralisirt mit Natriumacetat, so färbt dasselbe wieder grün.

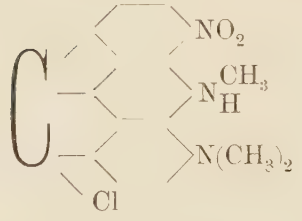
In folgender Tabelle sind die Resultate, welche wir bei der Einführung von Methylgruppen in das Diamidotriphenylmethan erhalten haben:

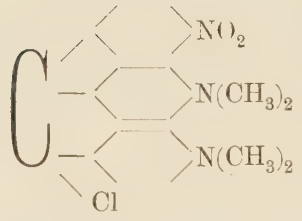
1)  färbt violett

2)  „ grün

3) assym.  „ grün

4) sym.  färbt grün

5)  „ grün

6)  „ grün

Uns auf die von uns gemachten Beobachtungen stützend, können wir folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1) Die Methylderivate des Diamidotriphenylcarbinols, dessen Salze violett färben, färben grün.

2) Die Einführung einer Methylgruppe ist hinreichend, die Farbe von Violett ins Grün überzuführen.

---

[1]) Privatmittheilung von HH. *Nælting* und *Reis*.

I. Kurze Zusammenfassung der neu dargestellten und analysirten Körper.

1) Condensationsprodukt aus Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethan mit Benzaldehyd. Durch Oxydation mit Chloranil oder Bleisuperoxyd ein Blau.

2) Condensationsprodukt aus Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethan mit Isatin. Durch Oxydation mit Chloranil ein Violett, mit Bleisuperoxyd ein Blaugrün.

3) Condensationsprodukt aus Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethan mit Benzil. Durch Oxydation mit Chloranil ein Violett, mit Bleisuperoxyd ein Blau.

4) Condensationsprodukt aus Tetramethyldiamido-m-hydrazintriphenylmethan mit Benzaldehyd. Durch Oxydation ein Grün.

5) Condensationsprodukt aus Tetramethyldiamido-m-hydrazintriphenylmethan mit Isatin. Durch Oxydation ein Grün.

6) Tetramethyl-p-diamido-p-oxytriphenylmethan erhalten aus Tetramethyltriamidotriphenylmethan durch Diazotiren und Kochen mit Wasser. Mit Oxydationsmitteln erhält man ein Grün; durch Zusatz von Alkalien schlägt die Farbe in rothviolett um.

7) Tetramethyl-p-diamido-m-oxytriphenylmethan erhalten:

a) Durch Condensation von Dimethylanilin mit m-Oxybenzaldehyd in Gegenwart von Chlorzink;

b) Durch Ueberführung von m-Amidotetramethyldiamidotryphenylmethan in die entsprechende Oxyverbindung mittelst salpetriger Säure.

Durch Oxydation ein Grün.

8) Acetyl-m-oxytetramethyl-p-diamidotriphenylmethan erhalten durch Erwärmen der vorgehenden Base mit Acetanhydrid. Durch Oxydation ein Grün.

9) Paranitromonomethylamidobenzhydrol erhalten durch Condensation von Nitrobenzaldehyd mit Monomethylanilin in Gegenwart von Salzsäure.

10) Paranitrodimethyldiamidotriphenylmethan durch Condensation von Paranitrodimethylamidobenzhydrol mit Anilin. Durch Oxydation ein Grün.

11) Acetylderivat des Paranitrodimethyldiamidotriphenylmethans erhalten durch Erwärmen der vorgehenden Base mit Acetanhydrid. Durch Oxydation ein schwaches Roth.

12) Paranitrotrimethyldiamidotriphenylmethan durch Condensation von Paranitrodimethylamidobenzhydrol mit Monomethylanilin. Durch Oxydation ein Grün.

II. Körper, die wir nicht krystallinisch erhielten und sie desshalb nicht analysirten.

1) Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethan aus Tetramethyl-p-Leukanilin nach der Methode von *Victor Meyer*. Durch Oxydation mit Chloranil ein Grün, mit Bleisuperoxyd ein Blau.

2) Condensationsprodukt aus Dioxyweinsäure mit 1 Mol. Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethan. Durch Oxydation mit Chloranil ein Blaugrün, mit Bleisuperoxyd ein Blau.

3) Condensationsprodukt aus Dioxyweinsäure mit 2 Mol. Tetramethyldiamido-p-hydrazintriphenylmethan. Durch Oxydation mit Chloranil oder Bleisuperoxyd ein Blaugrün.

4) Tetramethyldiamido-m-hydrazintriphenylmethan aus Metamidotetramethyldiamidotriphenylmethan nach der Methode von *V. Meyer*. Durch Oxydation ein Grün.

5) Condensationsprodukte aus Dioxyweinsäure mit 1 Mol. und 2 Mol. Tetramethyldiamido-m-hydrazintriphenylmethan. Durch Oxydation in beiden Fällen ein Grün.

III. Nitrirung von Malachitgrünleukobase mit Salpeter-Schwefelsäure.

Man erhält hauptsächlich Paranitro-leukobase, nebenbei auch Spuren eines isomeren Nitroderivats, worauf man aus der Farbenreaktion schliessen kann.

IV. Versuche, Isatin mit 2 Mol. HCl-Phenylhydrazin zu condensiren.

Negative Resultate.

Mülhausen i. E., 25. Mai 1892.

Julian Margulies.